

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2552695号

(45)発行日 平成8年(1996)11月13日

(24)登録日 平成8年(1996)8月22日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54		8517-4H	C 0 7 C 211/54	
C 0 7 D 333/36			C 0 7 D 333/36	
G 0 3 G 5/06	3 1 3		G 0 3 G 5/06	3 1 3

請求項の概1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願昭63-7410  
(22)出願日 昭和63年(1988)1月19日  
(65)公開番号 特開平1-25748  
(43)公開日 平成1年(1989)1月27日  
(31)優先権主張番号 特願昭62-98394  
(32)優先日 昭62(1987)4月21日  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 999999999  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
(72)発明者 島田 知幸  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 佐々木 正臣  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 橋本 充  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(74)代理人 弁理士 佐田 守雄 (外1名)

審査官 今村 玲英子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジオレフィン芳香族化合物

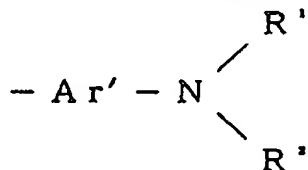
1

(57)【特許請求の範囲】

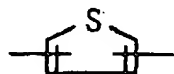
【請求項1】一般式 (I)

$A-CH=CH-Ar-CH=CH-A$  (I)

〔上式中、Arはアルコキシ基置換もしくは無置換のフェニレン基またはビフェニレン基を表わし、Aは、



(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基または



2

基を表わし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアリール基である)を表わす。ただし、Ar及びAr'が同時に無置換のフェニレン基である場合は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が同時にフェニレン基もしくはトリル基であることを除く〕で示されるジオレフィン芳香族化合物。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は新規なジオレフィン芳香族化合物に関し、電子写真用の有機光導電性素材及び蛍光増白剤として使用することができ、特に電子写真用の有機光導電性材料として有用な材料を提供するものである。

従来技術

従来、電子写真方式において使用される感光体の有機光導電性素材としてポリ-N-ビニルカルバゾールをはじめ数多くの材料が提案されている。

ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体を、まず暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、ついで露光部のみの電荷を選択的に放電させることにより静電潜像を得て、この潜像部をトナーなどを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1) 暗所において適当な電位に帯電されること、2) 暗所における電荷の放電が少ないこと、3) 光照射により速やかに電荷を放電すること、などが挙げられる。しかし、従来の光導電性有機材料はこれらの要求をかならずしも満足していないのが実状である。

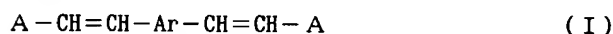
一方、セレンや酸化亜鉛は光導電性無機材料として知られており、中でもセレンは広く実用に供されている。しかし、最近電子写真のプロセスの点から、感光体に対する種々の要求、即ち一例として前述の基本的特性に加えて、例えばその形状についても可撓性のあるベルト状の感光体などが要求されるようになってきている。しかし、セレンの場合は一般にこのような形状のものに作成することは困難である。

#### 目的

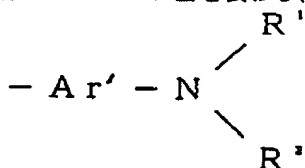
本発明の目的は上記のような感光体における光導電性素材の持つ欠点を除去した、特に光導電性素材として有用な新規なジオレフィン芳香族化合物及びその製造法を提供することである。

#### 構成

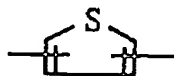
本発明は、  
一般式 (I)



〔上式中、Arはアルコキシ基置換もしくは無置換のフェニレン基またはビフェニレン基を表わし、Aは、



(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基または

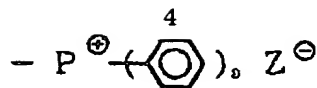


基を表わし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアリール基である)を表わす。ただし、Ar及びAr'が同時に無置換のフェニレン基である場合は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が同時にフェニレン基もしくはトリル基であることを除く〕で示されるジオレフィン芳香族化合物。

本発明はジオレフィン芳香族化合物 (I) は、  
一般式 (II)



〔式中Yは



(ここでZ<sup>-</sup>はハロゲンイオンを示す)で表わされるトリフェニルホスホニウム基、又は-PO(OR)<sub>2</sub>(ここでRは低級アルキル基を示す)で表わされるジアルキルホスホネート基であり、Arは前記と同じ)で表わされるリン化合物と、

一般式 (III)



10 (上式中、Aは前記と同じ)

で示されるアルデヒド化合物とを反応させて製造することができる。

本発明のジオレフィン芳香族化合物は、電子写真感光体の光導電性物質として有効に働くジエチル芳香族化合物の製造原料であり、ジエチル芳香族化合物は本発明のジオレフィン芳香族化合物を還元することによって得られる。

本発明で用いる一般式 (II) で表わされるリン化合物は対応するキシリレンジハライド化合物と亜リン酸トリアルキレン又はトリフェニルホスフィンとを直接あるいはトルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミドなどの溶媒中で加熱することにより容易に製造される。ここで亜リン酸トリアルキレンとしては炭素数1~4のアルキル基、特にメチル基、エチル基が好ましい。

こうして得られた一般式 (II) で表わされるリン化合物1部と一般式 (III) で表わされるアルデヒド化合物2部とを塩基性触媒の存在下、室温から100℃程度の温度において反応させる。

20 塩基性触媒としては苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム及びナトリウムメチラート、カリウム-モートキサイド、リチウムメトキサイドなどのアルコラートを挙げるができる。また、反応溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどを挙げるができる。中でも極性溶媒、例えばN,N-ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドが好適である。

反応温度は1)使用する触媒の塩基性触媒に対する安定性、2)縮合成分(一般式(II)及び(III)の化合物)の反応性、3)前記塩基性触媒中における縮合剤としての反応性によって広範囲に選択することができる。例えば極性溶媒を用いるときは実際には室温から100℃好しくは室温から80℃である。しかし反応時間の短縮又は活性の低い縮合剤を使用するときはさらに高い温度でもよい。

次の実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

P-キシレン- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジイルジホスホン酸テトラエチル3.78g (10.0mmol) と、4-N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノベンズアルデヒド6.67g (20.0mmol) にN,N-ジメチルホルムアミド70mlを加え、これにカリウム-t-ブトキサイド3.37g (30.0mmol) を21~36°Cで1時間を要して加えた。添加後、室温で5時間攪拌を行なった後、300mlの水で希釈し、攪拌しながら酢酸により中和を行った。沈殿物を過し、残渣を水及びメタノールで洗い、黄色結晶を得た。これをシリカゲル-トルエンカラム処理し、エタノール-2-ブタノンの混合溶媒から再結晶して、橙色針状結晶の1,4-ビス(4-N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノスチ

リル)ベンゼン4.00g (収率54.3%)を得た。融点は177.5~180.0°Cであった。

#### 元素分析値(%)

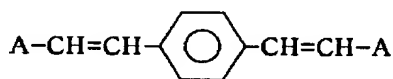
	C	H	N
実測値	81.54	5.93	3.61
C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> としての計算値	81.49	6.02	3.80

この赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第1図に示す。963cm<sup>-1</sup>にトランスオレフィンのC-H面外変角振動に基づく吸収が認められた。

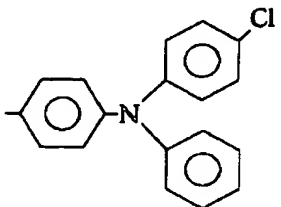
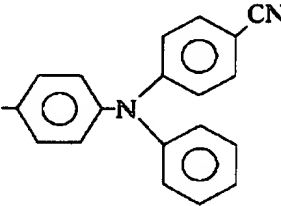
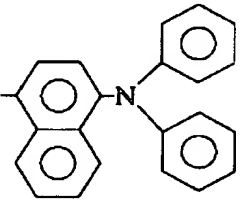
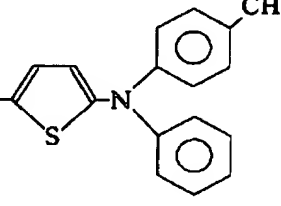
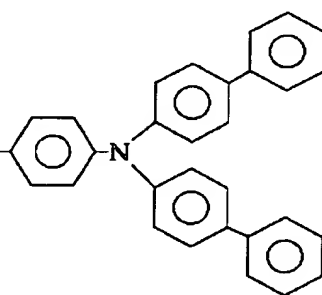
#### 実施例 2~10

実施例1において用いた4-N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノベンズアルデヒドの代わりに表1に示すアルデヒド(A)を用いる他は実施例1と同様に操作して表1に示すジオレフィン芳香族化合物を得た。

表1 ジオレフィン芳香族化合物



実施例No.	A	融点 (°C)	元素分析値(%)実測値/計算値		
			C	H	N
2		214.5~216.5	89.65/89.40	6.14/6.25	4.39/4.35
3		221.0~226.5	89.65/89.40	6.69/6.59	3.99/4.16
4		227.0~230.0	87.30/87.25 <sup>a)</sup>	6.52/6.44	4.79/5.13
5		172.0~175.3	85.02/85.17	6.04/5.96	4.01/4.14

実施例No	A	融 点 (℃)	元素分析値(%)実測値/計算値		
			C	H	N
6		227.0~229.0	80.70/80.57	5.11/5.01	4.00/4.09
7		268.5~271.5	86.25/86.45	5.08/5.15	8.41/8.40
8		262.0~264.5	90.11/90.47	5.56/5.62	3.91/3.91
9		255.0~258.0	79.49/79.57 <sup>a)</sup>	6.02/6.03	4.69/4.61
10		300以上	91.22/91.27	5.72/5.69	2.88/3.04

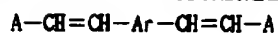
a)  $C_{48}H_{40}N_2 \cdot 1/2H_2O$ としての計算値b)  $C_{48}H_{40}N_2S_2 \cdot 1/3H_2O$ としての計算値

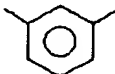
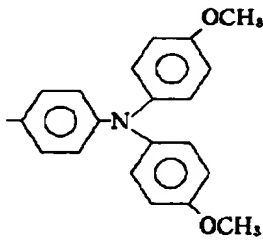
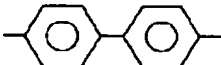
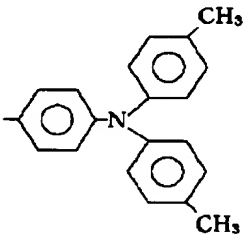
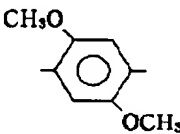
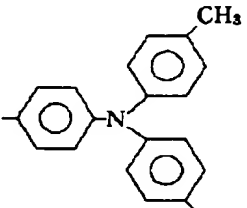
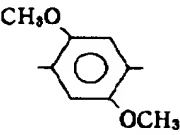
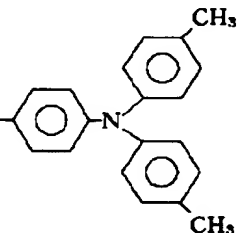
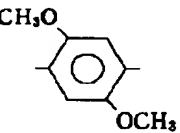
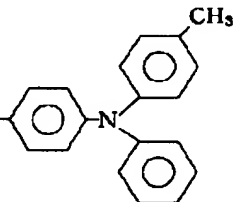
## 実施例11~15

実施例1において用いたp-キシレン- $\alpha, \alpha'$ -ジ  
 イルジホスホン酸テトラエチルの代わりに表2に示す  
 (Ar)- $\alpha, \alpha'$ -ジイルジホスホン酸テトラエチル

を用い、4-N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミ  
 ノベンズアルデヒドの代わりに表2に示すアルデヒド  
 (A)を用いる外は実施例1と同様にして表2に示すジ  
 オレフィン芳香族化合物を得た。

表2 ジオレフィン芳香族化合物



実施例 No.	Ar	A	融 点 (℃)	元素分析値(%) 実測値 (計算値)		
				C	H	N
11			207.0~212.0	81.28 (81.49)	5.91 (6.02)	3.50 (3.80)
12			232.0~234.0	89.58 (89.79)	6.67 (6.47)	3.50 (3.74)
13			284.0~186.0	83.85 <sup>a)</sup> (83.98)	6.35 <sup>a)</sup> (6.42)	4.36 <sup>a)</sup> (4.48)
14			285.5~290.0	85.10 (85.20)	6.43 (6.61)	3.79 (3.82)
15			160	81.28 (81.48)	6.09 (6.03)	3.92 (3.80)

a)  $C_{60}H_{44}N_2O_2 \cdot 1/3DMF$

次に本発明の化合物が有機光導電性材料として優れていることを示す試験例を挙げる。

#### 試験例 1

##### a. 供試試料

- 1) 4,4-ビス(4-N,N-ジトリルアミノスチリル)ベンゼン(比較化合物)
- 2) 1,4-[4-N,N-ジ(p-メトキシフェニル)アミノスチリル]ベンゼン(本発明の化合物)

##### b. 試験方法

試料化合物1部をポリカーボネート樹脂1部とテトラヒドロフラン8部の溶液に溶かしこれを前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、80°Cで2分間、次いで120°Cで5分間乾燥して20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、感光体を作成した。

得られた感光体の光キャリアー発生効率(PIE)  $\phi$  を測定し、電界5 $\times 10^5$  V/cmでの値を示した。

##### c. 試験結果

化合物	$\phi$
1)	0.74
2)	0.92

表1でわかるように本発明の化合物を用いた感光体は比較感光体に比べ光キャリアー生成効率が大きく、用いた化合物は有機光導電性材料として有用であることがわかる。

#### 試験例 2

##### a. 供試試料

- 1) 1,4-ビス(4-N,N-ジフェニルアミノスチリル)ベンゼン(比較化合物)
- 2) 1,4-ビス[4-(N-メチル-N-フェニルアミノ)スチリル]ベンゼン(比較化合物)
- 3) 1,4-ビス[4-(N-p-トリル-N-フェニルアミノ)スチリル]-2,5-ジメトキシベンゼン(本発明の実施例13の化合物)

##### b) 試験方法

下記の方法で感光体を作成し、その特性を測定した。

アルミニウム導電層を有するポリエステルフィルム支持体上に、ポリビニルブチラール樹脂と電荷発生材を2対5重量比で含むシクロヘキサノン分散液を溶工し、乾燥後重量が約 $1.7 \times 10^{-5}$  gr $\cdot$ cm $^{-5}$ となるように電荷発生層を形成した。この上に、ポリカーボネート樹脂と電荷発生材を10対9重量比で含むテトラヒドロフラン塗工溶液から、膜厚約20 $\mu$ mとなるように電荷輸送量を設けて、積層型有機感光体を作成した。

##### c. 試験結果

化合物	表面電位 Vo (V)	Voが1/2になる露光量 E <sub>1/2</sub> (Lux $\cdot$ SEC)	残留表面電位 Vr (V)	感光層膜の状態
1)	1155	4.10	289	不均一
2)	793	測定不能	614	不均一
3)	1076	1.26	2	均一

比較化合物は1)及び2)はテトラヒドロフラン樹脂溶液に対して難溶であるため、感光層膜は結晶分散となつてしまい、光の透過度が悪くなるため、感度E<sub>1/2</sub>は悪く残留表面電位がかなりあった。

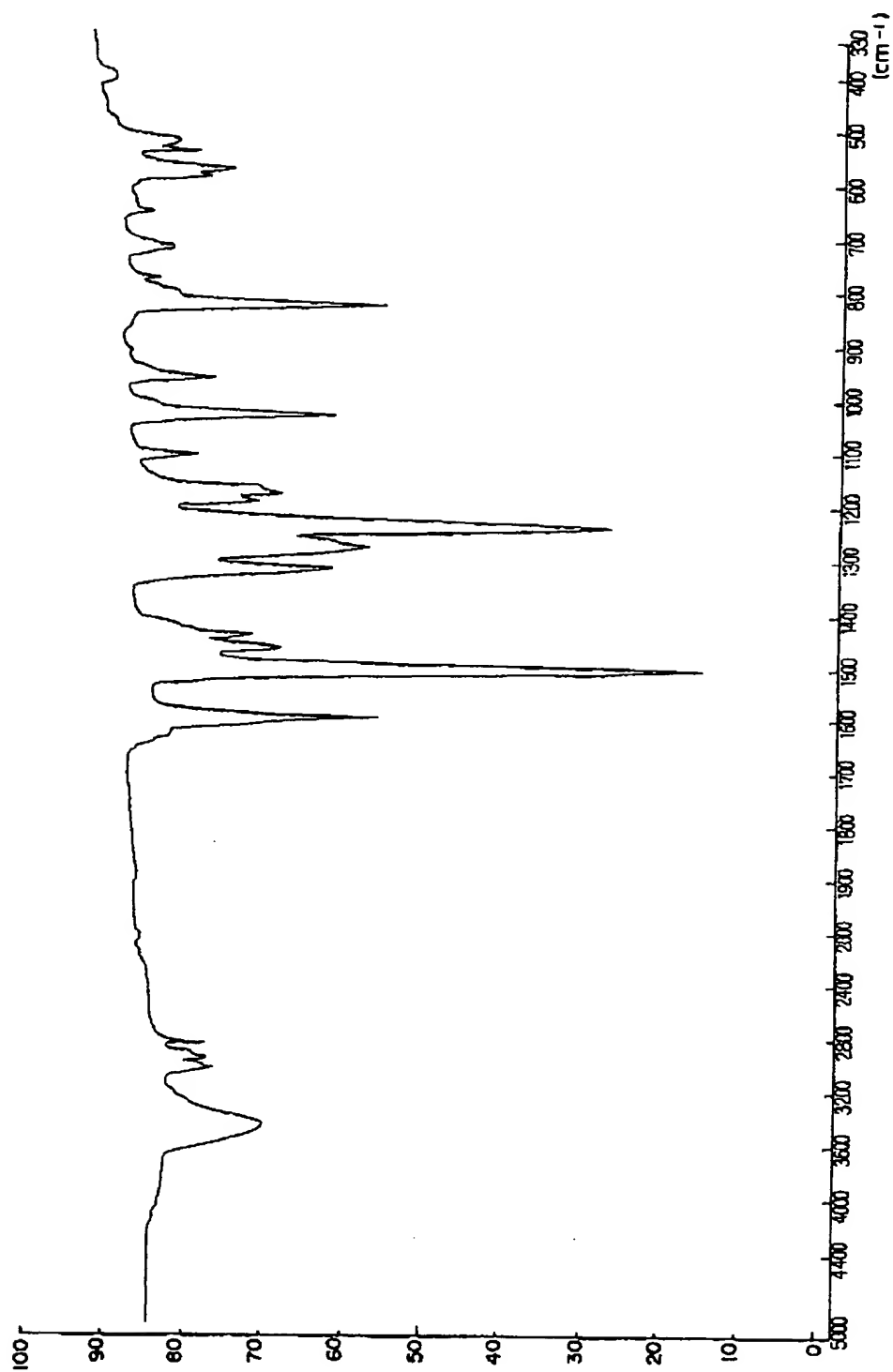
本願化合物は上記問題はなく、良好な特性を示した。効果

以上のようにして得られたジオレフィン芳香族化合物は電子写真用の有機導電性材料として有効であり、またジエチルベンゼン誘導体を製造するための有用な中間体である。

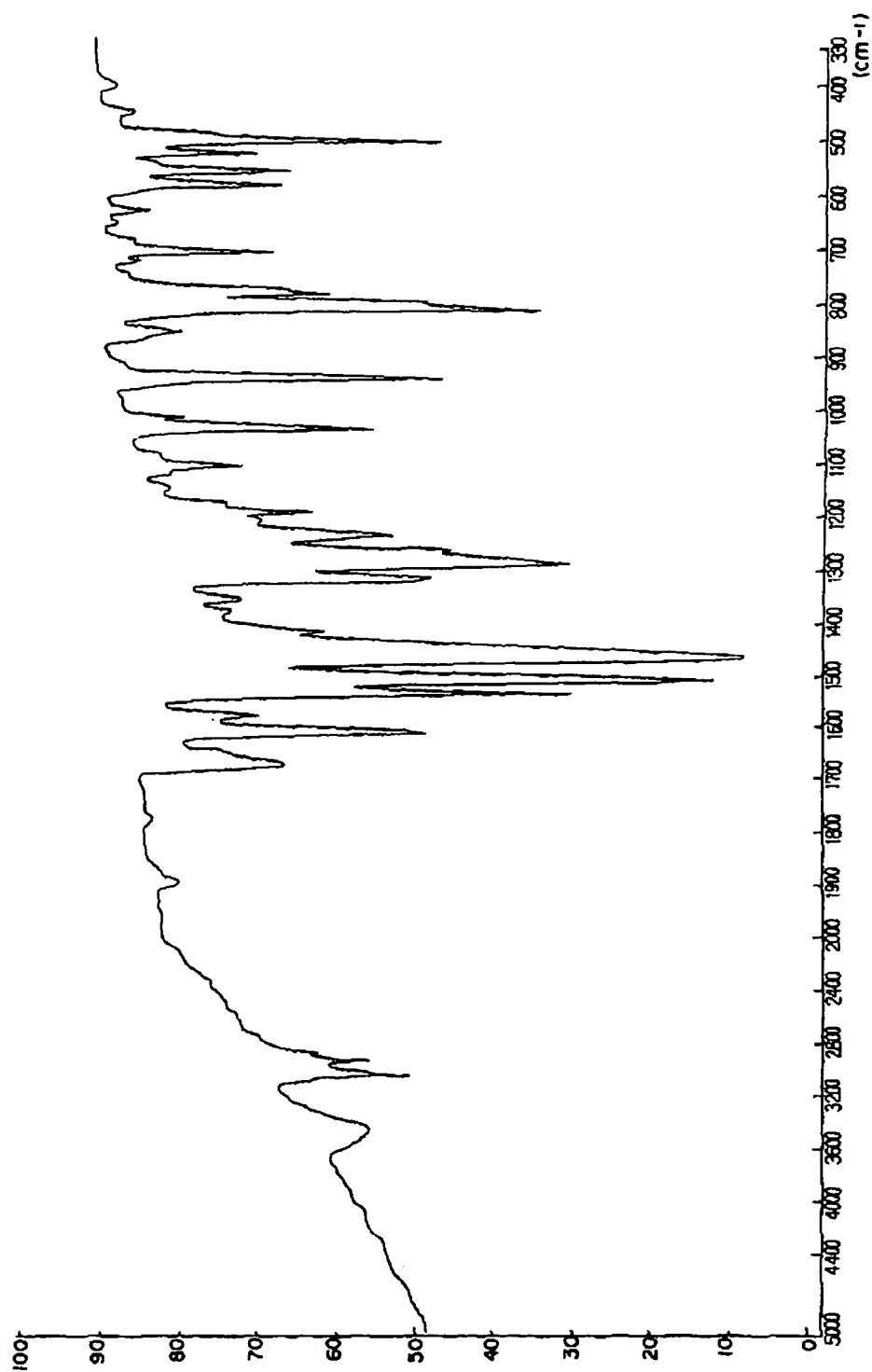
##### 【図面の簡単な説明】

第1図は実施例1で得られたジオレフィン芳香族化合物の誘導体の赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)図であり、第2図は実施例9で得られたジオレフィン芳香族化合物の誘導体の赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)図である。

【第 1 図】



【第 2 図】





## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭62-1282 ( J P , A )  
特開 昭58-142344 ( J P , A )  
特開 昭57-179857 ( J P , A )  
特開 昭57-102651 ( J P , A )  
特開 昭50-31773 ( J P , A )  
特開 昭50-96622 ( J P , A )  
特開 昭63-121850 ( J P , A )